

PCT/JP 2004/018263  
09.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

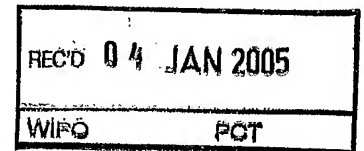
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 4 2 2 1 9 1  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 4 2 2 1 9 1 ]

出      願      人                      出光興産株式会社  
Applicant(s):

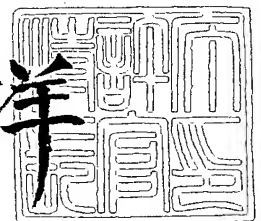


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 3 0 6 3

【書類名】 特許願  
【整理番号】 IDM-0022  
【提出日】 平成15年12月19日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01B 1/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興産株式会社 中央研究  
                        所内  
    【氏名】 菅井 重和  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興産株式会社 中央研究  
                        所内  
    【氏名】 井上 一吉  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興産株式会社 中央研究  
                        所内  
    【氏名】 渋谷 忠夫  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183646  
    【氏名又は名称】 出光興産株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100109014  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 伊藤 充  
    【電話番号】 03-5366-2677  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 067081  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

電気絶縁性の透明基材と、前記透明基材上に形成された透明導電膜と、を有する導電積層体であって、

前記透明導電膜が、

少なくともセリウム (Ce) を含有する酸化物、

を含み、

前記透明導電膜の表面のセリウム 3d 軌道にある電子の結合エネルギーを、X線光電子分光法によって測定したグラフにおいて、前記結合エネルギーが 877 eV ~ 922 eV の間の全ピーク面積を SA とし、前記結合エネルギーが 914 eV ~ 920 eV の間の全ピーク面積を SB とした場合に、前記 SA 及び前記 SB の面積比である SB / SA の値が下記式 (1) を満たすことを特徴とする導電積層体。

$$SB / SA < 0.13 \cdots (1)$$

## 【請求項 2】

前記 SA 及び前記 SB の面積比である SB / SA の値が、下記式 (2) を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の導電積層体。

$$SB / SA < 0.08 \cdots (2)$$

## 【請求項 3】

前記 SA 及び前記 SB の面積比である SB / SA の値が、下記式 (3) を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の導電積層体。

$$SB / SA < 0.03 \cdots (3)$$

## 【請求項 4】

前記透明導電膜が、

インジウム (In)、錫 (Sn)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr)、ガリウム (Ga) からなる金属元素群より選ばれた少なくとも 1 種の金属元素と、

セリウム (Ce) 及び酸素 (O) と、

を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の導電積層体。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の導電積層体を製造する方法であって、

前記透明導電膜をスパッタリング法により形成し、スパッタ雰囲気中の酸素分圧を 0.

1 Pa 以下とすることを特徴とする導電積層体の製造方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の導電積層体と、

前記導電積層体上に設けられた金属導体と、

を含む有機電界発光素子用電極基板であって、

前記透明導電膜が有機電界発光層を駆動することを特徴とする有機電界発光素子用電極基板。

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載の有機電界発光素子用電極基板と、

前記有機電界発光素子用電極基板上に設けられた有機電界発光層と、

を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の導電積層体と、

前記導電積層体上に設けられた有機電界発光層と、

を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】導電積層体及びその製造方法、並びにその導電積層体を利用した有機電界発光素子用電極基板及び有機電界発光素子

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、導電性酸化物からなる導電積層体、又は当該導電積層体と金属との積層体を含む有機電界発光素子用電極基板、及びこの導電積層体を利用した有機電界発光素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機EL (Electro Luminescence) 素子は、主に、透明電極であるITO (Indium-tin-oxide) 等からなる陽極層と、その対向電極としてAl等からなる陰極層と、それらの両電極層間に挟持された有機発光層と、から構成されている。そして、この有機発光層に対して、上記陽極からホールを注入し、上記陰極から電子を注入すると、注入されたホールと電子は、有機発光層中で再結合する。有機EL素子は、このような有機発光層中のホールと電子の再結合を利用して、有機発光層中の有機発光分子を基底状態から励起状態とし、この有機発光分子が励起状態から基底状態に戻る際に放出されるエネルギーが、光として放出されるのである。

## 【0003】

このような有機EL素子において、陽極層から、その上に積層する有機発光層への正孔注入障壁が高い場合には、上記有機EL素子を定電流で駆動させた際に、時間とともに駆動電圧が大きく上昇してしまう場合がある。この駆動電圧の上昇のために、有機EL素子の寿命が短くなるという問題が見られる場合がある。また、有機EL素子を高温条件下で駆動させた場合には、有機EL素子の発光が不均一化し、発光効率がさらに減少するという問題も見られる場合がある。

## 【0004】

有機発光層は、陽極層と接する側に、通常、正孔注入層を含んでいる。陽極層から正孔注入層への正孔の注入を促進するためには、すなわち、正孔注入効率を向上させるためには、陽極層表面の仕事関数を高くすることにより、陽極層と、正孔注入層との仕事関数の差を小さくすることが有効である。例えば、一般に正孔注入電極の一部、すなわち陽極層に用いられるITOの仕事関数は4.6~5.0 eVである。これに対し、トリフェニルジアミン（以下、TPDと記載する）に代表されるような、多くの正孔輸送材料の場合、その仕事関数は5.6 eVと大きい。このため、ITOからTPDに正孔が注入する際に、0.4~1.0 eVのエネルギー障壁が存在してしまう。なお、ここでは、上記正孔輸送材料は、正孔注入層の材料を意味する。

## 【0005】

陽極層として用いられるITOの仕事関数を高くする手段として、ITOの表面を酸素リッチにする方法が提案されている。なお、酸素リッチとは、酸素原子が多い状態のことである。

例えば下記特許文献1では、ITOを室温で製膜した後に、酸化性雰囲気中で加熱するか、又は酸素プラズマ照射することにより、ITOの仕事関数を高くする方法が開示されている。この特許文献1には、上記方法で製膜されたITOの仕事関数が、4.6~4.8 eVから、5.1~6.0 eVに上昇することが記載されている。

## 【0006】

また、下記特許文献2では、スパッタ雰囲気中の混合ガスの組成を調整し、ITO表面側の混合ガス中の酸素濃度を高めることで、ITOを含む透明電極の仕事関数を高くする方法が開示されている。この特許文献2には、上記方法で製膜した透明電極の仕事関数が、4.5 eV程度から、5.0~6.0 eVに上昇することが記載されている。しかしながら、上記特許文献1及び特許文献2に記載の方法では、時間の経過とともに、ITOの仕事関数が低下する恐れがある。

## 【0007】

そこで、このような空气中放置によるITOの仕事関数の減少を防止するため、下記特許文献3では、製膜されたITOに、酸素イオンを注入する方法が開示されている。具体的には、高周波放電によって生成された酸素プラズマを用い、加速電圧5kVで、15分間、ITOにイオン注入を行うことにより、ITOの仕事関数を5.2eVから6.0eVに増加できることが開示されている。この方法によれば、酸素がイオン注入された後のITOを60分間空气中に放置しても、高い仕事関数である6.0eVを保持することが可能となると記載されている。

## 【0008】

しかしながらこの特許文献3に記載の方法では、高濃度のプラズマを発生させ、制御電極によって基板上に均一にイオンを照射するための装置が必要となる上、大面積にわたって均一に酸素イオンを照射することが容易でなく、製造されたITOについて一定の品質を保証しがたい恐れがある。

## 【0009】

一方、有機EL装置、特に有機ELディスプレイ装置の配線手段としては、アクティブマトリックスと、パッシブマトリックスと、が存在する。アクティブマトリックスは、各有機EL素子が、それぞれ駆動電圧値又は駆動電流値を保持するコンデンサ等の保持機能を備えており、順次走査の駆動パルスが通過した後でも、その発光が維持されるという特徴がある。一方、パッシブマトリックスは、有機EL素子が上記保持機能を備えていないため、順次走査の駆動パルスが加えられたときのみ発光するという特徴がある。

## 【0010】

パッシブマトリックスは、その構造が単純なため、携帯電話等の小型ディスプレイ装置においてコスト的に優位であるが、上述したように、駆動電圧値又は駆動電流値の保持機能がないため、アクティブマトリックスに比べ有機EL素子の実質的な発光時間が短くなる傾向にある。

## 【0011】

ところで、発光輝度を制御する方法として、パルス数駆動が知られている。このパルス数駆動では、有機EL素子の駆動電圧や駆動電流を一定に保持した状態で、単位時間当たりの発光時間を変化させることにより有機EL素子の発光輝度を制御する。すなわち、パルス数駆動は、有機EL素子について、単位時間当たりに印加する駆動電圧や駆動電流のパルス数を変化させることにより、有機EL素子の発光輝度を制御する。このパルス数駆動では、印加する駆動電圧や駆動電流を大きくすることにより、有機EL素子を高輝度化させる要望が特に高まっている。

## 【0012】

そして、パッシブマトリックス型の有機EL素子の輝度を上げる方法として、例えば下記特許文献4には、電源から有機EL素子に電流を供給する際に、電流の方向を制御することにより、有機EL素子の駆動時に生じる分極を解消する方法が開示されている。この特許文献4には、電源からの電流を有機EL素子のデータ線と走査線のそれぞれに供給するにあたり、電流の方向を切り替えるスイッチ手段と、このスイッチ手段の切り替えにより、順方向電流と逆方向電流とを所定周期で交互に供給した後、逆方向電流を供給する方法が記載されている。

しかしながら、上記特許文献4の方法では、走査線の本数が増加すると、走査線1本に対する電圧印加時間の低下が避けられず、有機EL素子の輝度の低下が生じる恐れがある。

## 【0013】

【特許文献1】特開平8-167479号公報

【特許文献2】特開2000-68073号公報

【特許文献3】特開2001-284060号公報

【特許文献4】特開2003-76325号公報

【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、高い仕事関数を有することにより、正孔注入効率が大きい導電積層体を提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、上記導電積層体を効率よく得られる製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明のさらに他の目的は、上記導電積層体を利用した有機電界発光素子用電極基板、及び有機電界発光素子を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

そこで、本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の元素、すなわちCeを含む酸化物焼結体をターゲットとして、特定の条件下、すなわち、酸素分圧が0.1Pa以下であるスパッタ雰囲気中で、スパッタリングを行えば、仕事関数が大きく、正孔注入効率の大きな導電積層体が見出され、本発明を完成するに至ったものである。

## 【0016】

本発明の導電積層体を有機EL素子の正孔注入電極（すなわち、陽極層）又はその一部として用いることで、定電流駆動時の電圧上昇が小さく、長寿命で、かつ高輝度な有機ELを得ることが可能となる。この効果は瞬時の高輝度動作が求められるパッシブ駆動方式の有機EL素子においてとくに有効であるが、アクティブ駆動方式の有機EL素子においても同様に、高輝度、長寿命の効果を期待することができる。

## 【0017】

## A. 導電積層体

本発明は、電気絶縁性の透明基材と、前記透明基材上に形成された透明導電膜と、を有する導電積層体であって、前記透明導電膜が、少なくともセリウム(Ce)を含有する酸化物、を含み、前記透明導電膜の表面のセリウム3d軌道にある電子（以下、単に3d電子と記載することもある）の結合エネルギーを、X線光電子分光法（以下、XPS法と記載することもある）によって測定したグラフ（以下、Ce 3d ピークと称する場合がある。）において、前記結合エネルギーが877 eV～922 eVの間の全ピーク面積をSAとし、前記結合エネルギーが914 eV～920 eVの間の全ピーク面積をSBとした場合に、前記SA及び前記SBの面積比であるSB/SAの値が、下記式(1)を満たすことを特徴とする導電積層体である。

## 【0018】

$$SB/SA < 0.13 \cdots (1)$$

ここで、上記SAの対象範囲である877 eV～922 eVは、Ce<sup>3+</sup>及びCe<sup>4+</sup>の3d電子の結合エネルギーを表している。さらに、上記SBの対象範囲である914 eV～920 eVは、Ce<sup>4+</sup>の3d電子の結合エネルギーを表している。従って、SA及びSBのそれぞれの結合エネルギーのピーク面積の比を計算することで、上記透明導電膜のCe中のCe<sup>4+</sup>の濃度をSB/SAの値にて相対的に規定することが可能となる。すなわち、上記透明導電膜のCe中のCe<sup>4+</sup>濃度を低く規定することが可能となる。

## 【0019】

透明導電膜表面のXPS法によるセリウム3d軌道の結合エネルギースペクトルの一例を図1及び図2に示す。なお、図1及び図2の横軸は、Ceの3d電子の結合エネルギーの大きさ(eV)を表しており、縦軸は、任意の相対値を表している。なお、XPS法によるCeの3d電子の結合エネルギースペクトルの測定条件については、発明を実施するための最良の形態において、詳述する。

## 【0020】

これらの図1及び図2には、Ceの3d電子の結合エネルギースペクトルにおいて、877 eV～922 eVの間の全ピーク面積であるSAと、914 eV～920 eVの間の全ピーク面積であるSBと、が示されている。ここで、全ピーク面積とは、図1及び図2に示す上記各範囲（877 eV～922 eV、又は914 eV～920 eV）において、

X軸と、Ceの3d電子の結合エネルギースペクトルに囲まれた面積のことである。この面積は、図1のCeの3d電子の結合エネルギースペクトルについて、877 eV～922 eV（又は914 eV～920 eV）まで積分した値に等しいことはいうまでもない。

【0021】

なお、図1に示す「Ceの3d電子の結合エネルギースペクトル」は、特許請求の範囲に記載された「前記透明導電膜の表面のセリウム3d軌道にある電子の結合エネルギーを、X線光電子分光法によって測定したグラフ」の一例に相当する。

【0022】

図1には、SB及びSAの面積比であるSB/SAの値が、0.13未満である場合のセリウム3d軌道の結合エネルギースペクトルの一例が示されている。一方、図2には、SB及びSAの面積比であるSB/SAの値が、0.13より大きい場合のセリウム3d軌道の結合エネルギースペクトルの一例が示されている。

本発明の透明導電膜は、図1に示すように、SB及びSAの面積比であるSB/SAの値が、0.13未満となっていることを特徴とする。透明導電膜がこの条件を満たす場合には、高い仕事関数を有するのである。

【0023】

上記(1)式で規定される透明導電膜を含む導電積層体を有機EL素子（以下、有機電界発光素子と記載することもある）の陽極に使用することで、定電流駆動時の電圧上昇が小さく、長寿命で、かつ高輝度な有機EL素子を提供することができる。上記の通り、導電積層体のSB/SAの値は、0.13未満であればよいが、好ましい値は0.08未満であり、より好ましい値は0.03未満である。

【0024】

X線光電子分光分析装置（以下、XPSと記載することもある）を用いて、透明導電膜の表面のセリウム3d軌道にある電子の結合エネルギーを測定したグラフにおいて、測定されたピークが上記式(1)を満たせば、この透明導電膜表面の仕事関数が5.6 eV以上となると考えられる。なお、この透明導電膜表面の仕事関数は、紫外光電子分光法により測定する。なお、仕事関数の測定条件については、発明を実施するための最良の形態において、詳述する。

【0025】

本発明の導電積層体において、紫外光電子分光法により測定した仕事関数の値を5.6 eV以上とする理由は、仕事関数が5.6 eV未満の透明導電膜を導電積層体が有する場合には、その導電積層体を用いて製造した有機EL素子は、発光輝度が低下するほか、有機EL素子の駆動電圧を高くして、その寿命の延長を図ることができなくなる場合があるからである。

【0026】

本発明は、上記透明導電膜が、インジウム（In）、錫（Sn）、亜鉛（Zn）、ジルコニウム（Zr）、ガリウム（Ga）からなる金属元素群より選ばれた少なくとも1種の金属元素と、セリウム（Ce）及び酸素（O）と、を含むことを特徴とする導電積層体である。なお、ここで、「含む」の典型的な一例は、透明導電膜が上記金属原子を構成元素として含有することである。

【0027】

B. 導電積層体の製造方法

また、本発明は、上記導電積層体を製造する方法であって、透明導電膜をスパッタリング法により形成し、スパッタ雰囲気中の酸素分圧を0.1 Pa以下とすることを特徴とする導電積層体の製造方法である。

【0028】

本発明の導電積層体における透明導電膜は、スパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法により、透明基材上に形成される。そして、このスパッタリング法による製膜を行うに際しては、各種のスパッタリング装置を用いて行うことができるが、特にマグネトロンスパッタリング装置が好適に用いられる。

## 【0029】

このマグネトロンスパッタリング装置を用いて、透明基材上に上記透明導電膜を製膜する際の条件は以下の通りである。まず、プラズマの出力は、用いるターゲットの表面積や、積層する透明導電膜の膜厚により、変動する。本発明においては、このプラズマ出力をターゲットの表面積  $1\text{ cm}^2$  あたり、 $0.3\sim 4\text{ W}$  の範囲とすることが好ましい。また、この時、製膜時間を  $5\sim 120$  分間とすることにより、所望の膜厚を有する透明導電膜を得ることができる。すなわち、上記製膜時間を採用することにより、有機EL素子に用いるのに好適な膜圧を得ることができるのである。

## 【0030】

この時、スパッタリング時の雰囲気ガスとしては、アルゴン、窒素、ヘリウム等の不活性ガス、及びこれらのガスと酸素との混合ガスを用いることが好ましい。また、スパッタリング圧力については、スパッタリング装置の種類や、透明基材ターゲット間の距離、透明基材の温度等によって、最適値は変動するが、酸素分圧については、 $0.1\text{ Pa}$  以下であるのが好ましい。さらに好ましくは、 $0.02\text{ Pa}$  以下であるのが好ましい。

## 【0031】

このように、酸素分圧を  $0.1\text{ Pa}$  以下とする理由は、酸素分圧が  $0.1\text{ Pa}$  を超える場合、透明導電膜中に含まれる  $\text{Ce}^{3+}$  が  $\text{Ce}^{4+}$  と比較して少なくなり、SB/SAの値が、 $0.13$  以上になってしまうことがあるからである。

なお、上述したように、SAは、透明導電膜の表面について、XPSによって測定された  $\text{Ce}_{3d}$  ピークにおいて、結合エネルギーが  $877\text{ eV}\sim 922\text{ eV}$  の間の全ピーク面積であり、SBは、結合エネルギーが  $914\text{ eV}\sim 920\text{ eV}$  の間の全ピーク面積である。

## 【0032】

また、この導電積層体における透明基材については特に制限はなく、公知の透明ガラス、石英、透明プラスチック、透明セラミックス等からなる板状部材やフィルム状部材を用いることができる。

なお、上記透明ガラスの具体例としては、ソーダ石灰ガラス、鉛珪酸塩ガラス、硼珪酸塩ガラス、珪酸塩ガラス、高珪酸ガラス、無アルカリガラス、燐酸塩ガラス、アルカリ珪酸塩ガラス、石英ガラス、アルミノ硼珪酸ガラス、バリウム硼珪酸ガラス、ナトリウム硼珪酸ガラス等が挙げられる。

## 【0033】

また、前記透明プラスチックの具体例としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリエーテルスルホン系樹脂、アモルファスポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリイミド、ポリホスファゼン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリアセタール系樹脂等が挙げられる。

## 【0034】

前記透明セラミックスの具体例としては、サファイア、PLZT、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{ZnS}$ 等が挙げられる。因みに、透明基材の材質や厚さ等は、目的とする導電性透明基材、すなわち導電積層体の用途や、当該導電性透明基材に要求される透明性等に応じて適宜選択される。

上記の透明基材の上には、少なくともセリウム (Ce) を含む酸化物を含有する酸化物ターゲットを用いて、スパッタリング法により透明導電膜を製膜する。この酸化物ターゲットは、例えば、酸化物焼結体からなることが好ましい。

## 【0035】

ここで、製膜された透明導電膜を構成する組成物については、従来公知の透明導電性金属酸化物 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{Cd-In-O}$ 系、 $\text{Zn-Al-O}$ 系、 $\text{In-Sn-O}$ 系、 $\text{In-Zn-O}$ 系、 $\text{Zn-Sn-O}$ 系、 $\text{Cd-Sn-O}$ 系など) に、セリウムが混合していることが必要となる。

## 【0036】

このようにして得られた導電積層体を有機EL素子用の電極として使用するにあたり、



この導電積層体における透明導電膜の導電性が十分に高くない場合には、金属導体をこの透明導電膜上に積層することで、駆動時のオーム損を低減させ、導電性を向上させることが期待される。特に上記パッシブマトリックス型の有機EL素子の場合、順次走査によって表示電極部を光らせる方式を採用しているため、アクティブ型の有機EL素子と比較して、その効果はより大きいと考えられる。

【0037】

#### C. 有機電界発光素子用電極基板

また、本発明は、上記導電積層体と、前記導電積層体上に設けられた金属導体と、を含む有機電界発光素子用電極基板であって、前記透明導電膜が有機電界発光層を駆動することを特徴とする有機電界発光素子用電極基板である。

【0038】

この金属導体に用いる金属は、透明導電膜の導電性を向上させるために、透明導電膜上に積層するものであり、電気伝導度が透明導電膜と比較して大きな金属であれば、特に制限はない。ただし、透明導電膜と、金属との界面における酸化還元反応により、透明導電膜上の金属をエッチングした後の透明導電膜表面の仕事関数が小さくなることがある。このため、金属導体に用いる金属の仕事関数は、おおむね4.0 eV以上であることが好ましい。また、金属導体に用いる金属のより好ましい仕事関数は、4.5 eV以上である。

【0039】

金属導体は、有機発光層からの光を効率よく取り出すために、金属細線であることが好ましい。以下、この金属細線について説明する。

金属細線の作成方法は、導電積層体の透明導電膜の上面に、スパッタリング法や真空蒸着法等の真空プロセスで金属の製膜を行った後、エッチングにより、この製膜された金属を細線パターンに加工するのが一般的である。本発明は、この一般的な手法で、透明導電膜の上面に金属細線を作成する。

【0040】

また、この金属のエッチング液には、特に制限はないが、製膜された金属の下方にある透明導電膜に、ほとんどダメージを与えないエッチング液を選択するのが望ましい。このようなエッチング液は、例えば、燐酸、酢酸、硝酸の混酸である。なお、この混酸にスルホン酸、ポリスルホン酸等を添加することも好ましい。

【0041】

また、この金属細線の構成は、2層、3層等と多層になることも好ましいし、2種以上の合金からなることも好ましい。その多層構造の構成例としては、Ti/Al/Ti、Cr/Al/Cr、Mo/Al/Mo、In/Al/In、Zn/Al/Zn、Ti/Ag/Ti等が挙げられる。また、2種以上の合金としては、Al-Si、Al-Cu、Al-Nd、Cu-Zr、Cu-Ni、Cu-Cr、Mo-V、Mo-Nb、Ag-Au-Cu等が挙げられる。

【0042】

#### D. 有機電界発光素子

また、本発明は、上記有機電界発光素子用電極基板と、前記有機電界発光素子用電極基板上に設けられた有機電界発光層と、を含むことを特徴とする有機電界発光素子である。

【0043】

また、本発明は、上記導電積層体と、前記導電積層体上に設けられた有機電界発光層と、を含むことを特徴とする有機電界発光素子である。

【0044】

本発明の有機電界発光素子は、上述したように、仕事関数の大きい導電積層体（又は有機電界発光素子用電極基板）を含んでいる。このため、この有機電界発光素子は、定電流駆動時の電圧上昇が小さく、長寿命で、かつ高輝度となることが期待される。

【発明の効果】

【0045】

以上、詳細に説明したように、本発明の導電積層体及び有機発光素子用電極基板は、高

い仕事関数を有する。また、本発明の導電積層体の製造方法によれば、上記導電積層体を効率よく得ることができる。

#### 【0046】

さらに、上記導電積層体（又は有機発光素子用電極基板）を有機電界発光素子の電極として使用することで、定電流駆動時の電圧上昇が小さく、長寿命で、かつ高輝度な有機電界発光素子を実現することが可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0047】

以下、本発明の好適な実施の形態を図面に基づいて説明する。

なお、以下の実施例は、有機EL素子34（図4参照）の製造方法、及び製造した有機EL素子34の特性を示している。この有機EL素子34は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子の一例に相当するものである。図4に示すように、この有機EL素子34は、透明導電基板38と、正孔輸送層26と、有機発光層28と、電子注入層30と、陰極層32と、から構成される。

#### 【0048】

本実施例において特徴的なことは、仕事関数の大きい透明導電膜12を有する透明導電基板38を製造することである。また、このような透明導電基板38を電極として使用することにより、定電流駆動時の電圧上昇が小さく、長寿命で、かつ高輝度な有機EL素子34を製造することも、本実施例における特徴である。

#### 【0049】

なお、以下の実施例において、セリウム3d軌道の結合エネルギーの測定は、X線光電子分光分析装置（アルバックファイ社製、ESCA5400、X線源：Mg-K $\alpha$ ）を用いて行った。このX線光電子分光分析装置の検出器として、静電半球型の検出器を用い、その検出器のパスエネルギーを35.75 eVに設定し、ピークの基準は、C1sを284.6 eVに設定して測定した。なお、図1及び図2に示す透明導電膜表面のセリウム3d軌道の結合エネルギースペクトルも、この条件で測定した。

#### 【0050】

また、下記の実施例において測定された「透明導電膜表面のセリウム3d軌道の結合エネルギースペクトル」はいずれも、特許請求の範囲に記載された「前記透明導電膜の表面のセリウム3d軌道にある電子の結合エネルギーを、X線光電子分光法によって測定したグラフ」の一例に相当する。

#### 【0051】

また、下記のいずれの実施例においても、SAは、セリウム3d軌道の結合エネルギースペクトルにおける877 eV～922 eVの間の全ピーク面積を意味し、SBは、このスペクトルにおける914 eV～920 eVの間の全ピーク面積を意味する。

また、透明導電膜の仕事関数の値は、透明導電膜をUV（紫外線）洗浄した後、空气中、光電子分光装置（理研計器社製、AC-1）で測定した。

#### 【実施例1】

#### 【0052】

(1) 透明導電基板の製造準備（ターゲット1の作成）

酸化インジウムと、酸化錫と、酸化セリウムと、の粉末（いずれの粉末も平均粒子系1  $\mu$ m以下である）を、インジウムのモル比であるIn / (In + Sn + Ce)の値が、0.9であり、錫のモル比であるSn / (In + Sn + Ce)の値が、0.05であり、かつセリウムのモル比であるCe / (In + Sn + Ce)の値が、0.05になるような比率で、各材料を準備し、湿式ボールミル容器内に収容した。この湿式ボールミル容器内に収容された上記粉末を72時間に渡って混合粉碎し、粉碎物を得た。

なお、上記の通り、Sn、In、Ce等の元素記号を数式中で用いる場合には、各元素記号は、その元素のモル数を表す。また、下記の実施例において、数式中にZn、Ga等を用いる場合も、同様に、各元素記号は、その元素のモル数を表す。

#### 【0053】

次いで、得られた粉碎物を造粒してから直径4インチ、厚さ5mmの寸法にプレス成形し、成形体を得た。この成形体を焼成炉に収容した後、1400℃の温度で36時間加熱焼成し、透明導電膜12用のターゲット1を作成した。

#### 【0054】

#### (2) 透明導電基板の製造

図3には、本実施例における透明導電基板38の製造工程を表す説明図が示されている。まず、高周波スパッタリング装置の真空槽内に、厚さ1.1mm、縦25mm、横75mmの透明なガラス基板10、及び作成した上記ターゲット1を配置した。高周波スパッタリング装置を稼働して、上記真空槽内の到達真空度が、 $5 \times 10^{-4}$  Paになるまで減圧した状態で、スパッタ圧力が0.1Paとなるように、アルゴンガス及び酸素（その体積比は80：20である）を、上記真空槽内に導入した。この時、酸素の分圧は、0.02Paである。図3（1）は、このガラス基板10の様子を示しており、このガラス基板10は、特許請求の範囲における透明基材の一例に相当する。なお、これらのスパッタガスの成分比及びスパッタガス中の酸素分圧は、表1中に示されている。

#### 【0055】

#### 【表1】

IDM-0022

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
陽極層材料	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CeO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ZnO CeO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub>
スパッタガス	Ar:O <sub>2</sub> =80:20	Ar100%	Ar:O <sub>2</sub> =95:5	Ar100%	Ar100%
スパッタ酸素分圧/Pa	0.02	0	0.005	0	0
補助配線	Al	Ag	—	Mo	Cr
Ce3dピーク面積比 SB/SA	0.12	0.02	0.025	0.029	0.029
仕事関数/eV	5.6	5.8	5.9	5.6	5.6
光透過率/%	89	89	89	89	89
陽極層比抵抗/Ω・cm	5.4×10 <sup>-4</sup>	7.7×10 <sup>-4</sup>	4.9×10 <sup>-4</sup>	5.0×10 <sup>-4</sup>	5.0×10 <sup>-4</sup>
正孔輸送層材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚/nm	60	60	60	60	60
有機発光層材料	DPVDPAN, D1	DPVDPAN, D1	DPVDPAN, D1	DPVDPAN, D1	DPVDPAN, D1
膜厚/nm	40	40	40	40	40
電子注入層材料	Alq	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚/nm	20	20	20	20	20
陰極層材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚/nm	200	200	200	200	200
5V印加時の電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	1.8	2.0	1.0	2.0	2.0
発光輝度/nit	141	160	160	141	140
1000hr後の電圧上昇率	1.7	1.4	1.6	1.7	1.4
判定※	○	○	○	○	○

※輝度100nit以上、かつ1000hr後の電圧上昇率が2.0以内のとき○、それ以外は×

上記雰囲気中において、真空槽内のガラス基板10の温度を200℃とし、投入電力を100Wとし、製膜時間14分間という条件下で、上記ターゲット1を用いてスパッタリングを行った。この結果、ガラス基板10上に、厚さ110nmの透明導電膜12を形成することにより、導電積層体36を得た。この様子が図3（2）に示されている。

次に引き続いて、アルゴンガス中で、A1ターゲットを用いて、厚さ120nmのA1薄膜からなる金属膜14を透明導電膜12上に形成した。この様子が図3（3）に示されている。

#### 【0056】

続いて、燐酸－硝酸－酢酸水溶液（燐酸：硝酸：酢酸＝16：1：1）からなるエッチング液を用いて、透明導電膜12／金属膜14をエッチングし、金属膜14の幅を20μ

mとすることにより、透明導電膜12上に、A1からなる金属細線16を形成した。この様子が図3(4)に示されている。

#### 【0057】

その後、図3(5)に示すように、上記ターゲット1を用いてガラス基板10上に製膜した透明導電膜12を、稀酸水溶液によってエッチングした。このエッチングにより、1本のA1からなる金属細線16が、透明導電膜12の一端に配置するように、パターニングを行った。以下、このようにパターニングを行って作成した金属細線16及び透明導電膜12を総称して、パターニング電極18と呼ぶ。

#### 【0058】

また、以下、ガラス基板10と、このパターニング電極18と、を総称して透明導電基板38と呼ぶ。この透明導電基板38は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子用電極基板の一例に相当する。この透明導電基板38が、図3(5)に示されている。

なお、ターゲット1を用いて製膜した透明導電膜12の幅は、 $90\mu\text{m}$ であった。また、上記エッチングで得られたA1からなる金属細線16は、特許請求の範囲に記載の金属導体の一例に相当する。

この透明導電基板38をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、さらに $\text{N}_2$ (窒素ガス)雰囲気中で乾燥させた後、UV(紫外線)及びオゾンを用いて、10分間洗浄した。

#### 【0059】

##### (3) 透明導電基板の物性の測定結果

ターゲット1を用いて製膜した透明導電膜12の比抵抗を測定したところ、その値は $5.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、パターニング電極18の光透過率(波長 $550\text{nm}$ における光透過率)を測定したところ、その値は89%であった。また、UV洗浄後における透明導電基板38中の透明導電膜12の仕事関数を、光電子分光装置(理研計器社製、AC-1)で測定したところ、その値は $5.6\text{eV}$ であった。なお、これらの測定結果は、表1中に示されている。

次に、上記パターニング電極18表面における $\text{Ce}_{3d}$ ピークをXPSを用いて測定した。この測定の結果、上記SB及び上記SAの面積比である $\text{SB}/\text{SA}$ の値が、0.12であった。この測定結果も表1中に示されている。

#### 【0060】

##### (4) 有機EL素子の形成

真空蒸着装置における真空槽内の基板ホルダに、透明導電基板38を装着し、次いで、この真空槽内を $1 \times 10^{-6} \text{Torr}$ 以下の真空度となるまで減圧した。この状態で、透明導電基板38のパターニング電極18上に、正孔輸送層26、有機発光層28、電子注入層30、及び陰極層32を順次積層して、有機EL素子34を得た。この様子が図4に示されている。なお、上記有機発光層28から、上記陰極層32を形成するまでの間、真空槽内では真空状態を維持した。このように、本実施の形態では、一定の真空条件下で製膜を行った。また、この有機EL素子34は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子の一例に相当する。

#### 【0061】

このような有機EL素子34を真空蒸着法により形成するにあたっての条件(材料及び手順)を順に説明する。

まず、正孔輸送層26の材料としてTBDBを用いて、透明導電基板38の透明導電膜12上に、 $60\text{nm}$ の正孔輸送層26を真空蒸着した。次に、有機発光層28の材料としてDPVDPAN及びD1を用いて、上記正孔輸送層26上に、真空下で $40\text{nm}$ の有機発光層28を共蒸着した。この時のDPVDPANの蒸着速度は、 $40\text{nm/s}$ であり、D1の蒸着速度は $1\text{nm/s}$ であった。

#### 【0062】

次に、電子注入層30の材料としてA1qを用いて、上記有機発光層28上に、 $20\text{nm}$ の電子注入層30を真空蒸着した。最後に、A1及びLiを真空蒸着し、電子注入層30

0 上に陰極層 32 を形成することにより、有機 EL 素子 34 を形成した。この時の Al の蒸着速度は、 $1 \text{ nm/s}$  であり、Li の蒸着速度は、 $0.01 \text{ nm/s}$  であり、Al/Li の膜厚は  $200 \text{ nm}$  であった。

なお、上記各層の材料及びこれらの膜厚は、表 1 中に示されている。また、TBDB や DPVDPAN、D1、Alq の化学式が図 5 に示されている。

#### 【0063】

(5) 製造した有機 EL 素子の評価

得られた有機 EL 素子 34 における陰極層 32 をマイナス電極とし、透明導電膜 12 をプラス電極として、両電極間に  $5.0 \text{ V}$  の直流電圧を印加した。

この時の電流密度は、 $1.8 \text{ mA/cm}^2$  であり、有機 EL 素子 34 の発光輝度を測定したところ、その値は  $141 \text{ nit (cd/m}^2)$  であった。また、その発光色は青色であることを確認した。

さらに耐久性評価として、有機 EL 素子 34 を  $10 \text{ mA/cm}^2$  で定電流駆動したところ、最初の電圧を  $V_0$  とし、 $1000$  時間経過後の電圧を  $V$  とした場合に、電圧上昇率 ( $=V/V_0$ ) は  $1.7$  に抑えられた。

#### 【実施例 2】

##### 【0064】

(1) 透明導電基板の製造準備 (ターゲット 2 の作成)

酸化インジウムと、酸化セリウムと、の粉末 (いずれの粉末も平均粒子系  $1 \mu\text{m}$  以下である) を、インジウムのモル比である  $\text{In}/(\text{In}+\text{Ce})$  の値が、 $0.95$  であり、かつセリウムのモル比である  $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Ce})$  の値が、 $0.05$  になるような比率で、各材料を準備し、湿式ボールミル容器内に収容した。この湿式ボールミル容器内に収容された上記粉末を  $72$  時間に渡って混合粉碎し、粉碎物を得た。

この粉碎物を、上記実施例 1 (1) と同様の処理によって、造粒し、プレス成形し、加熱焼成することにより、透明導電膜 12 用のターゲット 2 を作成した。

##### 【0065】

(2) 透明導電基板の製造

まず、高周波スパッタリング装置の真空槽内に、実施例 1 と同様のガラス基板 10 及び上記ターゲット 2 を配置した。高周波スパッタリング装置を稼働して、上記真空槽内の到達真空度が、 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  になるまで減圧した状態で、スパッタ圧力が  $0.1 \text{ Pa}$  となるように、アルゴンガスを真空槽内に導入した。図 3 (1) は、このガラス基板 10 の様子を示している。なお、この時、上記真空槽内において、スパッタリングガスの成分は、アルゴン  $100\%$  であり、酸素分圧は  $0 \text{ Pa}$  であることはいうまでもない (表 1)。

##### 【0066】

上記雰囲気中において、真空槽内のガラス基板 10 の温度を  $200^\circ\text{C}$  とし、投入電力を  $100 \text{ W}$  とし、製膜時間  $14$  分間という条件下で、上記ターゲット 2 を用いてスパッタリングを行った。この結果、ガラス基板 10 上に、厚さ  $110 \text{ nm}$  の透明導電膜 12 を形成することにより、導電積層体 36 を得た。この様子が図 3 (2) に示されている。

##### 【0067】

次に引き続いて、Ag ターゲットを用いて、透明導電膜 12 上に、厚さ  $120 \text{ nm}$  の Ag 薄膜からなる金属膜 14 をアルゴンガス中で形成した。この様子が図 3 (3) に示されている。

続いて、燐酸-硝酸-酢酸水溶液 (燐酸:硝酸:酢酸 =  $8:1:8$ ) からなるエッチング液を用いて、透明導電膜 12/金属膜 14 をエッチングし、金属膜 14 の幅を  $20 \mu\text{m}$  とすることにより、透明導電膜 12 上に、Ag からなる金属細線 16 を形成した。この様子が図 3 (4) に示されている。

##### 【0068】

その後、図 3 (5) に示すように、実施例 1 と同様のパターンとするべく、上記ターゲット 2 を用いて製膜した透明導電膜 12 を稀酸水溶液にてエッチングし、その幅を  $90 \mu\text{m}$  とした。このようにパターンニングを行って作成した金属細線 16 及び透明導電膜 12 を

総称して、パターンニング電極 18 と呼ぶ。

また、以下、ガラス基板 10 と、このパターンニング電極 18 と、を総称して透明導電基板 38 と呼ぶ。この透明導電基板 38 は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子用電極基板の一例に相当する。この透明導電基板 38 が、図 3 (5) に示されている。また、上記エッチングで得られた Ag からなる金属細線 16 は、特許請求の範囲に記載の金属導体の一例に相当する。

この透明導電基板 38 をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、さらに N<sub>2</sub> (窒素ガス) 雰囲気中で乾燥させた後、UV (紫外線) 及びオゾンを用いて、10 分間洗浄した。

#### 【0069】

##### (3) 透明導電基板の物性の測定結果

ターゲット 2 を用いて製膜した透明導電膜 12 の比抵抗を測定したところ、その値は  $7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また、パターンニング電極 18 の光透過率 (波長 550 nm における光透過率) を測定したところ、その値は 89% であった。また、UV 洗浄後における透明導電基板 38 中の透明導電膜 12 の仕事関数を、光電子分光装置 (理研計器社製、AC-1) で測定したところ、その値は 5.8 eV であった。なお、これらの測定結果は、表 1 中に示されている。

次に、上記パターンニング電極 18 表面における C e s a ピークを XPS を用いて測定した。この測定の結果、上記 SB 及び上記 SA の面積比である SB/SA の値が、0.02 であった。この測定結果も表 1 中に示されている。

#### 【0070】

##### (4) 有機 EL 素子の形成

図 4 に示すように、実施例 1 と同様にして、透明導電基板 38 のパターンニング電極 18 上に、正孔輸送層 26、有機発光層 28、電子注入層 30、及び陰極層 32 を順次積層して、有機 EL 素子 34 を得た。また、この有機 EL 素子 34 は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子の一例に相当する。

#### 【0071】

##### (5) 製造した有機 EL 素子の評価

得られた有機 EL 素子 34 における陰極層 32 をマイナス電極とし、透明導電膜 12 をプラス電極として、両電極間に 5.0 V の直流電圧を印加した。

この時の電流密度は、 $2.0 \text{ mA/cm}^2$  であり、有機 EL 素子 34 の発光輝度を測定したところ、その値は  $160 \text{ nit (cd/m}^2)$  であった。また、その発光色は青色であることを確認した。

さらに耐久性評価として、有機 EL 素子 34 を  $10 \text{ mA/cm}^2$  で定電流駆動したところ、最初の電圧を  $V_0$  とし、1000 時間経過後の電圧を  $V$  とした場合に、電圧上昇率 ( $= V/V_0$ ) は 1.4 に抑えられた。

#### 【実施例 3】

#### 【0072】

##### (1) 導電積層体の製造準備 (ターゲット 3 の作成)

酸化インジウムと、酸化亜鉛と、酸化セリウムと、の粉末 (いずれの粉末も平均粒子系  $1 \mu\text{m}$  以下である) を、インジウムのモル比である  $\text{In}/(\text{In} + \text{Zn} + \text{Ce})$  の値が、0.90 であり、亜鉛のモル比である  $\text{Zn}/(\text{In} + \text{Zn} + \text{Ce})$  の値が、0.05 であり、かつセリウムのモル比である  $\text{Ce}/(\text{In} + \text{Zn} + \text{Ce})$  の値が、0.05 になるような比率で、各材料を準備し、湿式ボールミル容器内に収容した。この湿式ボールミル容器内に収容された上記粉末を 72 時間に渡って混合粉碎し、粉碎物を得た。

この粉碎物を、上記実施例 1 (1) と同様の処理によって、造粒し、プレス成形し、加熱焼成することにより、透明導電膜 12 用のターゲット 3 を作成した。

#### 【0073】

##### (2) 導電積層体の製造

まず、高周波スパッタリング装置の真空槽内に、実施例 1 と同様のガラス基板 10 及び

上記ターゲット 3 を配置した。高周波スパッタリング装置を稼働して、上記真空槽内の到達真空度が、 $5 \times 10^{-4}$  Pa になるまで減圧した状態で、スパッタ圧力が 0.1 Pa となるように、アルゴンガス及び酸素（その体積比は 95 : 5 である）を、真空槽内に導入した。この時、酸素の分圧は、0.005 Pa である。図 3（1）は、このガラス基板 10 の様子を示している。なお、これらのスパッタガスの成分比及びスパッタガス中の酸素分圧は、表 1 中に示されている。

#### 【0074】

上記雰囲気中において、真空槽内のガラス基板 10 の温度を 200℃ とし、投入電力を 100 W とし、製膜時間 14 分間という条件下で、上記ターゲット 3 を用いてスパッタリングを行った。この結果、ガラス基板 10 上に、厚さ 110 nm の透明導電膜 12 を形成することにより、導電積層体 36 を得た。この様子が図 3（2）に示されている。

#### 【0075】

その後、上記ターゲット 3 を用いて製膜した透明導電膜 12 を稀酸水溶液にてエッチングし、その幅を 90  $\mu$ m とした。このように、その幅を 90  $\mu$ m にパターンニングして作成した透明導電膜 12 をパターンニング電極 18 と呼ぶ。

また、ガラス基板 10 と、このパターンニング電極 18 と、を総称して導電積層体 36 と呼ぶ。この導電積層体 36 は、特許請求の範囲に記載の導電積層体の一例に相当する。

この導電積層体 36 をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、さらに N<sub>2</sub>（窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）及びオゾンを用いて、10 分間洗浄した。

#### 【0076】

##### （3）導電積層体の物性の測定結果

ターゲット 3 を用いて製膜した透明導電膜 12 の比抵抗を測定したところ、その値は  $4.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また、パターンニング電極 18 の光透過率（波長 550 nm における光透過率）を測定したところ、その値は 89% であった。また、UV 洗浄後における導電積層体 36 中の透明導電膜 12 の仕事関数を、光電子分光装置（理研計器社製、AC-1）で測定したところ、その値は 5.9 eV であった。なお、これらの測定結果は、表 1 中に示されている。

次に、上記パターンニング電極 18 表面における C 1s ピークを XPS を用いて測定した。この測定の結果、上記 SB 及び上記 SA の面積比である SB/SA の値が、0.025 であった。この測定結果も表 1 中に示されている。

#### 【0077】

##### （4）有機 EL 素子の形成

実施例 1 と同様にして、導電積層体 36 のパターンニング電極 18 上に、正孔輸送層 26、有機発光層 28、電子注入層 30、及び陰極層 32 を順次積層して、有機 EL 素子 34 を得た。また、この有機 EL 素子 34 は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子の一例に相当する。

#### 【0078】

##### （5）製造した有機 EL 素子の評価

得られた有機 EL 素子 34 における陰極層 32 をマイナス電極とし、透明導電膜 12 をプラス電極として、両電極間に 5.0 V の直流電圧を印加した。

この時の電流密度は、1.0 mA/cm<sup>2</sup> であり、有機 EL 素子 34 の発光輝度を測定したところ、その値は 160 nit (cd/m<sup>2</sup>) であった。また、その発光色は青色であることを確認した。

さらに耐久性評価として、有機 EL 素子 34 を 10 mA/cm<sup>2</sup> で定電流駆動したところ、最初の電圧を V<sub>0</sub> とし、1000 時間経過後の電圧を V とした場合に、電圧上昇率（= V/V<sub>0</sub>）は 1.6 に抑えられた。

#### 【実施例 4】

#### 【0079】

##### （1）透明導電基板の製造準備（ターゲット 4 の作成）

酸化インジウムと、酸化錫と、酸化セリウムと、の粉末（いずれの粉末も平均粒子系 1



$\mu\text{m}$ 以下である)を、インジウムのモル比である  $\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$  の値が、0.90であり、錫のモル比である  $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$  の値が、0.05であり、かつセリウムのモル比である  $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$  の値が、0.05になるような比率で、各材料を準備し、湿式ボールミル容器内に収容した。この湿式ボールミル容器内に収容された上記粉末を72時間に渡って混合粉碎し、粉碎物を得た。

この粉碎物を、上記実施例1(1)と同様の処理によって、造粒し、プレス成形し、加熱焼成することにより、透明導電膜12用のターゲット4を作成した。

#### 【0080】

##### (2) 透明導電基板の製造

まず、高周波スパッタリング装置の真空槽内に、実施例1と同様のガラス基板10及び上記ターゲット4を配置した。高周波スパッタリング装置を稼働して、上記真空槽内の到達真空度が、 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ になるまで減圧した状態で、スパッタ圧力が0.1Paとなるように、アルゴンガスを真空槽内に導入した。図3(1)は、このガラス基板10の様子を示している。なお、この時、上記真空槽内において、スパッタリングガスの成分は、アルゴン100%であり、酸素分圧は0Paであることはいうまでもない(表1)。

#### 【0081】

上記雰囲気中において、真空槽内のガラス基板10の温度を200℃とし、投入電力を100Wとし、製膜時間14分間という条件下で、上記ターゲット4を用いてスパッタリングを行った。この結果、ガラス基板10上に、厚さ110nmの透明導電膜12を形成することにより、導電積層体36を得た。この様子が図3(2)に示されている。

#### 【0082】

次に引き続いて、アルゴンガス中で、Moターゲットを用いて、厚さ120nmのMo薄膜からなる金属膜14を透明導電膜12上に形成した。この様子が図3(3)に示されている。

続いて、ヘキサシアノ鉄(III)カリウムと水酸化ナトリウムの水溶液を用いて、透明導電膜12/Mo薄膜14をエッチングし、20 $\mu\text{m}$ 幅のMoからなる金属細線16を透明導電膜12上に形成した。この様子が図3(4)に示されている。

#### 【0083】

その後、図3(5)に示すように、実施例1と同様のパターンとするべく、このターゲット4を用いて製膜した透明導電膜12を、稀酸水溶液にてエッチングし、その幅を90 $\mu\text{m}$ とした。このようにパターンニングを行って作成した金属細線16及び透明導電膜12を総称して、パターンニング電極18と呼ぶ。

また、以下ガラス基板10と、このパターンニング電極18と、を総称して透明導電基板38と呼ぶ。この透明導電基板38は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子用電極基板の一例に相当する。この透明導電基板38が、図3(5)に示されている。また、上記エッチングで得られたMoからなる金属細線16は、特許請求の範囲に記載の金属導体の一例に相当する。

この透明導電基板38をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、さらに $\text{N}_2$ (窒素ガス)雰囲気中で乾燥させた後、UV(紫外線)及びオゾンを用いて、10分間洗浄した。

#### 【0084】

##### (3) 透明導電基板の物性の測定結果

ターゲット4を用いて製膜した透明導電膜12の比抵抗を測定したところ、その値は $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、パターンニング電極18の光透過率(波長550nmにおける光透過率)を測定したところ、その値は89%であった。また、UV洗浄後における透明導電基板38中の透明導電膜12の仕事関数を、光電子分光装置(理研計器社製、AC-1)で測定したところ、その値は5.6eVであった。なお、これらの測定結果は、表1中に示されている。

次に、上記パターンニング電極18表面における $\text{Ce 3d}$ ピークをXPSを用いて測定した。この測定の結果、上記SB及び上記SAの面積比であるSB/SAの値が、0.02



9であった。この測定結果も表1中に示されている。

#### 【0085】

##### (4) 有機EL素子の形成

図4に示すように、実施例1と同様にして、透明導電基板38のパターニング電極18上に、正孔輸送層26、有機発光層28、電子注入層30、及び陰極層32を順次積層して、有機EL素子34を得た。また、この有機EL素子34は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子の一例に相当する。

#### 【0086】

##### (5) 製造した有機EL素子の評価

得られた有機EL素子34における陰極層32をマイナス電極とし、透明導電膜12をプラス電極として、両電極間に5.0Vの直流電圧を印加した。

この時の電流密度は、 $2.0\text{ mA/cm}^2$ であり、有機EL素子34の発光輝度を測定したところ、その値は $141\text{ nit (cd/m}^2\text{)}$ であった。また、その発光色は青色であることを確認した。

さらに耐久性評価として、有機EL素子34を $10\text{ mA/cm}^2$ で定電流駆動したところ、最初の電圧を $V_0$ とし、1000時間経過後の電圧を $V$ とした場合に、電圧上昇率( $=V/V_0$ )は1.7に抑えられた。

#### 【実施例5】

#### 【0087】

##### (1) 透明導電基板の製造準備 (ターゲット5の作成)

酸化インジウムと、酸化ジルコニウムと、酸化セリウムと、の粉末(いずれの粉末も平均粒子系 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である)を、インジウムのモル比である $\text{In}/(\text{In}+\text{Zr}+\text{Ce})$ の値が、0.90であり、ジルコニウムのモル比である $\text{Zr}/(\text{In}+\text{Zr}+\text{Ce})$ の値が、0.05であり、かつセリウムのモル比である $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Zr}+\text{Ce})$ の値が、0.05になるような比率で、各材料を準備し、湿式ボールミル容器内に収容した。この湿式ボールミル容器内に収容された上記粉末を72時間に渡って混合粉碎し、粉碎物を得た。

この粉碎物を、上記実施例1(1)と同様の処理によって、造粒し、プレス成形し、加熱焼成することにより、透明導電膜12用のターゲット5を作成した。

#### 【0088】

##### (2) 透明導電基板の製造

まず、高周波スパッタリング装置の真空槽内に、実施例1と同様のガラス基板10及び上記ターゲット5を配置した。高周波スパッタリング装置を稼働して、上記真空槽内の到達真空度が、 $5\times 10^{-4}\text{ Pa}$ になるまで減圧した状態で、スパッタ圧力が $0.1\text{ Pa}$ となるように、アルゴンガスを真空槽内に導入した。図3(1)は、このガラス基板10の様子を示しており、特許請求の範囲に記載の透明基材の一例に相当する。なお、この時、上記真空槽内において、スパッタリングガスの成分は、アルゴン100%であり、酸素分圧は $0\text{ Pa}$ であることはいうまでもない(表1)。

#### 【0089】

上記雰囲気中において、真空槽内のガラス基板10の温度を $200^\circ\text{C}$ とし、投入電力を $100\text{ W}$ とし、製膜時間14分間という条件下で、上記ターゲット5を用いてスパッタリングを行った。この結果、ガラス基板10上に、厚さ $110\text{ nm}$ の透明導電膜12を形成することにより、導電積層体36を得た。この様子が図3(2)に示されている。

#### 【0090】

次に引き続いて、アルゴンガス中で、Crターゲットを用いて、厚さ $120\text{ nm}$ のCr薄膜からなる金属膜14を透明導電膜12上に形成した。この様子が図3(3)に示されている。

続いて、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸の水溶液を用いて、透明導電膜12/Cr薄膜14をエッチングし、金属膜14の幅を $20\text{ }\mu\text{m}$ とすることにより、透明導電膜12上に、Crからなる金属細線16を形成した。この様子が図3(4)に示されてい

る。

#### 【0091】

その後、図3(5)に示すように、実施例1と同様のパターンとするべく、このターゲット5を用いて製膜した透明導電膜12を蔭酸水溶液にてエッチングし、その幅を $90\mu\text{m}$ とした。このようにパターンニングを行って作成した金属細線16及び透明導電膜12を総称して、パターンニング電極18と呼ぶ。

また、以下ガラス基板10と、このパターンニング電極18と、を総称して透明導電基板38と呼ぶ。この透明導電基板38は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子用電極基板の一例に相当する。この透明導電基板38が、図3(5)に示されている。また、上記エッチングで得られたCrからなる金属細線16は、特許請求の範囲に記載の金属導体の一例に相当する。

この透明導電基板38をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、さらに $\text{N}_2$ (窒素ガス)雰囲気中で乾燥させた後、UV(紫外線)及びオゾンを用いて、10分間洗浄した。

#### 【0092】

##### (3) 透明導電基板の物性の測定結果

ターゲット5を用いて製膜した透明導電膜12の比抵抗を測定したところ、その値は $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、パターンニング電極18の光透過率(波長 $550\text{nm}$ における光透過率)を測定したところ、その値は89%であった。また、UV洗浄後における透明導電基板38中の透明導電膜12の仕事関数を、光電子分光装置(理研計器社製、AC-1)で測定したところ、その値は $5.6\text{eV}$ であった。なお、これらの測定結果は、表1中に示されている。

次に、上記パターンニング電極18表面における $\text{Ce}_{3d}$ ピークをXPSを用いて測定した。この測定の結果、上記SB及び上記SAの面積比である $\text{SB}/\text{SA}$ の値が、0.029であった。この測定結果も表1中に示されている。

#### 【0093】

##### (4) 有機EL素子の形成

図4に示すように、実施例1と同様にして、透明導電基板38のパターンニング電極18上に、正孔輸送層26、有機発光層28、電子注入層30、及び陰極層32を順次積層して、有機EL素子34を得た。また、この有機EL素子34は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子の一例に相当する。

#### 【0094】

##### (5) 製造した有機EL素子の評価

得られた有機EL素子34における陰極層32をマイナス電極とし、透明導電膜12をプラス電極として、両電極間に $5.0\text{V}$ の直流電圧を印加した。

この時の電流密度は、 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、有機EL素子34の発光輝度を測定したところ、その値は $140\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ であった。また、その発光色は青色であることを確認した。

さらに耐久性評価として、有機EL素子34を $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で定電流駆動したところ、最初の電圧を $V_0$ とし、1000時間経過後の電圧を $V$ とした場合に、電圧上昇率( $=V/V_0$ )は1.4に抑えられた。

#### 【実施例6】

#### 【0095】

##### (1) 透明導電基板の製造準備(ターゲット6の作成)

酸化インジウム、酸化ガリウム、及び酸化セリウム、の粉末(いずれの粉末も平均粒子系 $1\mu\text{m}$ 以下である)を、インジウムのモル比である $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Ce})$ の値が、0.90であり、ガリウムのモル比である $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Ce})$ の値が、0.05であり、かつセリウムのモル比である $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Ce})$ の値が、0.05になるような比率で、各材料を準備し、湿式ボールミル容器内に収容した。この湿式ボールミル容器内に収容された上記粉末を72時間に渡って混合粉碎し、粉碎物を得た。

この粉碎物を、上記実施例 1 (1) と同様の方法で、成形し、加熱焼成することにより、透明導電膜 12 用のターゲット 6 を作成した。

## 【0096】

## (2) 透明導電基板の製造

まず、高周波スパッタリング装置の真空槽内に、実施例 1 と同様のガラス基板 10 及び上記ターゲット 6 を配置した。高周波スパッタリング装置を稼働して、上記真空槽内の到達真空度が、 $5 \times 10^{-4}$  Pa になるまで減圧した状態で、スパッタ圧力が 0.1 Pa となるように、アルゴンガスを真空槽内に導入した。図 3 (1) は、このガラス基板 10 の様子を示している。なお、この時、上記真空槽内において、スパッタリングガスの成分は、アルゴン 100% であり、酸素分圧は 0 Pa であることはいふまでもない (表 2)。

## 【0097】

## 【表 2】

IDM-0022

表 2

	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
陽極層材料	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> GeO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CeO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZnO
スパッタガス	Ar100%	Ar:O <sub>2</sub> =80:20	Ar:O <sub>2</sub> =70:30	Ar:O <sub>2</sub> =90:10	Ar100%
スパッタ酸素分圧/Pa	0	0.1	0.15	0.01	0
補助配線	Mo/Al/Mo	Al	Al	Al	Al
Ce3dピーク面積比 SB/SA	0.029	0.12	0.13	Ceピークなし	Ceピークなし
仕事関数/eV	5.6	5.6	4.9	4.8	4.9
光透過率/%	90	89	89	91	89
陽極層比抵抗/ $\Omega \cdot \text{cm}$	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-4}$
正孔輸送層材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚/nm	60	60	60	60	60
有機発光層材料	DPVDPAN, D1	DPVDPAN, D1	DPVDPAN, D1	DPVDPAN, D1	DPVDPAN, D1
膜厚/nm	40	40	40	40	40
電子注入層材料	Alq	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚/nm	20	20	20	20	20
陰極層材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚/nm	200	200	200	200	200
5V印加時の電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	2.0	1.6	1.3	1.4	1.4
発光輝度/nit	135	108	60	80	90
1000hr後の電圧上昇率	1.4	1.9	3.0	1.5	1.5
判定※	O	O	X	X	X

※輝度100nit以上、かつ1000hr後の電圧上昇率が2.0以内のときO、それ以外はX

上記雰囲気中において、真空槽内のガラス基板 10 の温度を 200℃ とし、投入電力を 100W とし、製膜時間 14 分間という条件下で、上記ターゲット 6 を用いてスパッタリングを行った。この結果、ガラス基板 10 上に、厚さ 110 nm の透明導電膜 12 を形成することにより、導電積層体 36 を得た。この様子が図 3 (2) に示されている。

## 【0098】

次に引き続いて、Mo ターゲット及び Al ターゲットを用いて、Mo (10 nm) / Al (100 nm) / Mo (10 nm) の金属膜 14 をアルゴンガス中で形成した。

続いて、ヘキサシアノ鉄 (III) 酸カリウムと水酸化ナトリウムの水溶液を用いて、Mo 薄膜をエッチングし、燐酸-硝酸-酢酸水溶液 (燐酸:硝酸:酢酸=16:1:1) を用いて Al 薄膜をエッチングして、(Mo/Al/Mo) の金属膜 14 の幅を 20  $\mu\text{m}$  とすることにより、透明導電膜 12 上に、(Mo/Al/Mo) からなる金属細線 16 を形成した。

## 【0099】

その後、実施例 1 と同様のパターンとするべく、このターゲット 6 を用いて製膜した透明導電膜 12 を蔭酸水溶液にてエッチングし、その幅を  $90\text{ }\mu\text{m}$  とした。このようにパターンニングを行って作成した金属細線 16 及び透明導電膜 12 を総称して、パターンニング電極 18 と呼ぶ。

また、以下ガラス基板 10 と、このパターンニング電極 18 と、を総称して透明導電基板 38 と呼ぶ。この透明導電基板 38 は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子用電極基板の一例に相当する。また、上記エッチングで得られた ( $\text{Mo}/\text{Al}/\text{Mo}$ ) からなる金属細線 16 は、特許請求の範囲に記載の金属導体の一例に相当する。

この透明導電基板 38 をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、さらに  $\text{N}_2$  (窒素ガス) 雰囲気中で乾燥させた後、UV (紫外線) 及びオゾンを用いて、10 分間洗浄した。

#### 【0100】

##### (3) 透明導電基板の物性の測定結果

ターゲット 6 を用いて製膜した透明導電膜 12 の比抵抗を測定したところ、その値は  $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また、パターンニング電極 18 の光透過率 (波長  $550\text{ nm}$  における光透過率) を測定したところ、その値は  $90\%$  であった。また、UV 洗浄後における透明導電基板 38 中の透明導電膜 12 の仕事関数を、光電子分光装置 (理研計器社製、AC-1) で測定したところ、その値は  $5.6\text{ eV}$  であった。なお、これらの測定結果は、表 2 中に示されている。

次に、上記パターンニング電極 18 表面における  $\text{Ce } 3d$  ピークを XPS を用いて測定した。この測定の結果、上記 SB 及び上記 SA の面積比である  $\text{SB}/\text{SA}$  の値が、 $0.029$  であった。この測定結果も表 2 中に示されている。

#### 【0101】

##### (4) 有機 EL 素子の形成

実施例 1 と同様にして、透明導電基板 38 のパターンニング電極 18 上に、正孔輸送層 26、有機発光層 28、電子注入層 30、及び陰極層 32 を順次積層して、有機 EL 素子 34 を得た。また、この有機 EL 素子 34 は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子の一例に相当する。

#### 【0102】

##### (5) 製造した有機 EL 素子の評価

得られた有機 EL 素子 34 における陰極層 32 をマイナス電極とし、透明導電膜 12 をプラス電極として、両電極間に  $5.0\text{ V}$  の直流電圧を印加した。

この時の電流密度は、 $2.0\text{ mA}/\text{cm}^2$  であり、有機 EL 素子 34 の発光輝度を測定したところ、その値は  $135\text{ nit (cd}/\text{m}^2)$  であった。また、その発光色は青色であることを確認した。

さらに耐久性評価として、有機 EL 素子 34 を  $10\text{ mA}/\text{cm}^2$  で定電流駆動したところ、最初の電圧を  $V_0$  とし、 $1000$  時間経過後の電圧を  $V$  とした場合に、電圧上昇率 ( $=V/V_0$ ) は  $1.4$  に抑えられた。

#### 【実施例 7】

#### 【0103】

##### (1) 透明導電基板の製造準備 (ターゲット 7 の作成)

酸化インジウム、酸化錫、及び酸化セリウム、の粉末 (いずれの粉末も平均粒子系  $1\text{ }\mu\text{m}$  以下である) を、インジウムのモル比である  $\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$  の値が、 $0.90$  であり、錫のモル比である  $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$  の値が、 $0.05$  であり、かつセリウムのモル比である  $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$  の値が、 $0.05$  になるような比率で、各材料を準備し、湿式ボールミル容器内に収容した。この湿式ボールミル容器内に収容された上記粉末を  $72$  時間に渡って混合粉碎し、粉碎物を得た。

この粉碎物を、上記実施例 1 (1) と同様の処理によって、造粒し、プレス成形し、加熱焼成することにより、透明導電膜 12 用のターゲット 7 を作成した。

#### 【0104】

## (2) 透明導電基板の製造

まず、高周波スパッタリング装置の真空槽内に、実施例 1 と同様のガラス基板 10 及び上記ターゲット 7 を配置した。高周波スパッタリング装置を稼働して、上記真空槽内の到達真空度が、 $5 \times 10^{-4}$  Pa になるまで減圧した状態で、スパッタ圧力が 0.5 Pa とするように、アルゴンガス及び酸素（その体積比は 80:20 である）を、上記真空槽内に導入した。この時、酸素の分圧は、0.1 Pa である。図 3 (1) は、このガラス基板 10 の様子を示している。なお、これらのスパッタガスの成分比及びスパッタガス中の酸素分圧は、表 2 中に示されている。

### 【0105】

上記雰囲気中において、真空槽内のガラス基板 10 の温度を 200℃ とし、投入電力を 100 W とし、製膜時間 14 分間という条件下で、上記ターゲット 7 を用いてスパッタリングを行った。この結果、ガラス基板 10 上に、厚さ 110 nm の透明導電膜 12 を形成することにより、導電積層体 36 を得た。この様子が図 3 (2) に示されている。

### 【0106】

次に引き続いて、アルゴンガス中で、A1 ターゲットを用いて、厚さ 120 nm の A1 薄膜からなる金属膜 14 を透明導電膜 12 上に形成した。この様子が、図 3 (3) に示されている。

続いて、リン酸-硝酸-酢酸水溶液（リン酸：硝酸：酢酸 = 16:1:1）を用いて、透明導電膜 12 / 金属膜 14 をエッチングし、金属膜 14 の幅を 20  $\mu$ m とすることにより、透明導電膜 12 上に、A1 からなる金属細線 16 を形成した。この様子が図 3 (4) に示されている。

### 【0107】

その後、図 3 (5) に示すように、実施例 1 と同様のパターンとするべく、このターゲット 7 を用いて製膜した透明導電膜 12 を酢酸水溶液にてエッチングし、その幅を 90  $\mu$ m とした。このようにパターンニングを行って作成した金属細線 16 及び透明導電膜 12 を総称して、パターンニング電極 18 と呼ぶ。

また、以下ガラス基板 10 と、このパターンニング電極 18 と、を総称して透明導電基板 38 と呼ぶ。この透明導電基板 38 は、特許請求の範囲に記載の有機電界発光素子用電極基板の一例に相当する。この透明導電基板 38 が、図 3 (5) に示されている。また、上記エッチングで得られた A1 からなる金属細線 16 は、特許請求の範囲に記載の金属導体の一例に相当する。

この透明導電基板 38 をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、さらに N<sub>2</sub>（窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）及びオゾンを用いて、10 分間洗浄した。

### 【0108】

#### (3) 透明導電基板の物性の測定結果

ターゲット 7 を用いて製膜した透明導電膜 12 の比抵抗を測定したところ、その値は  $5.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また、パターンニング電極 18 の光透過率（波長 550 nm における光透過率）を測定したところ、その値は 89% であった。また、UV 洗浄後における透明導電基板 38 中の透明導電膜 12 の仕事関数を、光電子分光装置（理研計器社製、AC-1）で測定したところ、その値は 5.6 eV であった。なお、これらの測定結果は、表 2 中に示されている。

次に、上記パターンニング電極 18 表面における C 1s ピークを XPS を用いて測定した。この測定の結果、上記 SB 及び上記 SA の面積比である SB/SA の値が、0.12 であった。この測定結果も表 2 中に示されている。

### 【0109】

#### (4) 有機 EL 素子の形成

図 4 に示すように、実施例 1 と同様にして、透明導電基板 38 のパターンニング電極 18 上に、正孔輸送層 26、有機発光層 28、電子注入層 30、及び陰極層 32 を順次積層して、有機 EL 素子 34 を得た。また、この有機 EL 素子 34 は、特許請求の範囲に記載の

有機電界発光素子の一例に相当する。

#### 【0110】

(5) 製造した有機EL素子の評価

得られた有機EL素子34における陰極層32をマイナス電極とし、透明導電膜12をプラス電極として、両電極間に5.0Vの直流電圧を印加した。

この時の電流密度は、 $1.6 \text{ mA/cm}^2$ であり、有機EL素子34の発光輝度を測定したところ、その値は $108 \text{ nit (cd/m}^2)$ であった。また、その発光色は青色であることを確認した。

さらに耐久性評価として、有機EL素子34を $10 \text{ mA/cm}^2$ で定電流駆動したところ、最初の電圧を $V_0$ とし、1000時間経過後の電圧を $V$ とした場合に、電圧上昇率( $=V/V_0$ )は1.9に抑えられた。

#### 【0111】

##### [比較例1]

(1) 透明導電基板の製造準備 (ターゲット8の作成)

酸化インジウムと、酸化セリウムと、の粉末 (いずれの粉末も平均粒子系 $1 \mu\text{m}$ 以下である) を、インジウムのモル比である $\text{In}/(\text{In}+\text{Ce})$ の値が、0.95であり、かつセリウムのモル比である $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Ce})$ の値が、0.05になるような比率で、各材料を準備し、湿式ボールミル容器内に収容した。この湿式ボールミル容器内に収容された上記粉末を72時間に渡って混合粉碎し、粉碎物を得た。

この粉碎物を、上記実施例1(1)と同様の処理によって、造粒し、プレス成形し、加熱焼成することにより、透明導電膜12用のターゲット8を作成した。

#### 【0112】

(2) 透明導電基板の製造

まず、高周波スパッタリング装置の真空槽内に、実施例1と同様のガラス基板10及び上記ターゲット8を配置した。高周波スパッタリング装置を稼働して、上記真空槽内の到達真空度が、 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ になるまで減圧した状態で、スパッタ圧力が $0.5 \text{ Pa}$ となるように、アルゴンガス及び酸素 (その体積比は70:30である) を、上記真空槽内に導入した。この時、酸素の分圧は、 $0.15 \text{ Pa}$ である。図3(1)は、このガラス基板10の様子を示している。なお、これらのスパッタガスの成分比及びスパッタガス中の酸素分圧は、表2中に示されている。

#### 【0113】

上記雰囲気中において、真空槽内のガラス基板10の温度を $200^\circ\text{C}$ とし、投入電力を $100 \text{ W}$ とし、製膜時間14分間という条件下で、上記ターゲット8を用いてスパッタリングを行った。この結果、ガラス基板10上に、厚さ $110 \text{ nm}$ の透明導電膜12を形成することにより、導電積層体36を得た。この様子が図3(2)に示されている。

#### 【0114】

次に引き続いて、アルゴンガス中で、A1ターゲットを用いて、厚さ $120 \text{ nm}$ のA1薄膜からなる金属膜14を透明導電膜12上に形成した。この様子が図3(3)に示されている。

続いて、リン酸-硝酸-酢酸水溶液 (リン酸:硝酸:酢酸=16:1:1) を用いて、透明導電膜12/金属膜14をエッチングし、金属膜14の幅を $20 \mu\text{m}$ とすることにより、透明導電膜12上に、A1からなる金属細線16を形成した。この様子が図3(4)に示されている。

#### 【0115】

その後、図3(5)に示すように、このターゲット8を用いて製膜した透明導電膜12を、実施例1と同様のパターンとすべく、蔘酸水溶液にてエッチングした。このようにパターンニングを行って作成した金属細線16及び透明導電膜12を総称して、パターンニング電極18と呼ぶ。

また、以下ガラス基板10と、このパターンニング電極18と、を総称して透明導電基板38と呼ぶ。この透明導電基板38が、図3(5)に示されている。

この透明導電基板 38 をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、さらに  $N_2$  (窒素ガス) 雰囲気中で乾燥させた後、UV (紫外線) 及びオゾンを用いて、10 分間洗浄した。

#### 【0116】

##### (3) 透明導電基板の物性の測定結果

ターゲット 8 を用いて製膜した透明導電膜 12 の比抵抗を測定したところ、その値は  $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また、パターンニング電極 18 の光透過率 (波長 550 nm における光透過率) を測定したところ、その値は 89% であった。また、UV 洗浄後における透明導電基板 38 中の透明導電膜 12 の仕事関数を、光電子分光装置 (理研計器社製、AC-1) で測定したところ、その値は 4.9 eV であった。なお、これらの測定結果は、表 2 中に示されている。

次に、上記パターンニング電極 18 表面における  $C_{1s}$  ピークを XPS を用いて測定した。この測定の結果、上記 SB 及び上記 SA の面積比である SB/SA の値が、0.13 であった。この測定結果も表 2 中に示されている。

#### 【0117】

##### (4) 有機 EL 素子の形成

図 4 に示すように、実施例 1 と同様にして、透明導電基板 38 のパターンニング電極 18 上に、正孔輸送層 26、有機発光層 28、電子注入層 30、及び陰極層 32 を順次積層して、有機 EL 素子 34 を得た。

#### 【0118】

##### (5) 製造した有機 EL 素子の評価

得られた有機 EL 素子 34 における陰極層 32 をマイナス電極とし、透明導電膜 12 をプラス電極として、両電極間に 5.0 V の直流電圧を印加した。

この時の電流密度は、 $1.3 \text{ mA/cm}^2$  であり、有機 EL 素子 34 の発光輝度を測定したところ、その値は  $60 \text{ nit (cd/m}^2)$  であった。また、その発光色は青色であることを確認した。

さらに耐久性評価として、有機 EL 素子 34 を  $10 \text{ mA/cm}^2$  で定電流駆動したところ、最初の電圧を  $V_0$  とし、1000 時間経過後の電圧を  $V$  とした場合に、電圧上昇率 ( $= V/V_0$ ) は 3.0 と大きく変化した。

#### 【0119】

##### [比較例 2]

##### (1) 透明導電基板の製造準備 (ターゲット 9 の作成)

酸化インジウムと、酸化錫と、の粉末 (いずれの粉末も平均粒子系  $1 \mu\text{m}$  以下である) を、インジウムのモル比である  $\text{In}/(\text{In} + \text{Sn})$  の値が、0.95 であり、かつ錫のモル比である  $\text{Sn}/(\text{In} + \text{Sn})$  の値が、0.05 になるような比率で、各材料を準備し、湿式ボールミル容器内に収容した。この湿式ボールミル容器内に収容された上記粉末を 72 時間に渡って混合粉碎し、粉碎物を得た。

この粉碎物を、上記実施例 1 (1) と同様の処理によって、造粒し、プレス成形し、加熱焼成することにより、透明導電膜 12 用のターゲット 9 を作成した。

#### 【0120】

##### (2) 透明導電基板の製造

まず、高周波スパッタリング装置の真空槽内に、実施例 1 と同様のガラス基板 10 及び上記ターゲット 9 を配置した。高周波スパッタリング装置を稼働して、上記真空槽内の到達真空度が、 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  になるまで減圧した状態で、スパッタ圧力が  $0.1 \text{ Pa}$  となるように、アルゴンガス及び酸素 (その体積比は 90:10 である) を、上記真空槽内に導入した。この時、酸素の分圧は、 $0.01 \text{ Pa}$  である。図 3 (1) は、このガラス基板 10 の様子を示している。なお、これらのスパッタガスの成分比及びスパッタガス中の酸素分圧は、表 2 中に示されている。

#### 【0121】

上記雰囲気中において、真空槽内のガラス基板 10 の温度を  $200^\circ\text{C}$  とし、投入電力を



100Wとし、製膜時間14分間という条件下で、上記ターゲット9を用いてスパッタリングを行った。この結果、ガラス基板10上に、厚さ110nmの透明導電膜12を形成することにより、導電積層体36を得た。この様子が図3(2)に示されている。

#### 【0122】

次に引き続いて、アルゴンガス中で、Alターゲットを用いて、厚さ120nmのAl薄膜からなる金属膜14を透明導電膜12上に形成した。この様子が図3(3)に示されている。

続いて、燐酸-硝酸-酢酸水溶液（燐酸：硝酸：酢酸＝16：1：1）を用いて、透明導電膜12／金属膜14をエッチングし、金属膜14の幅を20μmとすることにより、透明導電膜12上に、Alからなる金属細線16を形成した。この様子が図3(4)に示されている。

#### 【0123】

その後、図3(5)に示すように、このターゲット9を用いて製膜した透明導電膜12を、実施例1と同様のパターンとするべく、蔭酸水溶液にてエッチングした。このようにパターンニングを行って作成した金属細線16及び透明導電膜12を総称して、パターンニング電極18と呼ぶ。

また、以下ガラス基板10と、このパターンニング電極18と、を総称して透明導電基板38と呼ぶ。この透明導電基板38が、図3(5)に示されている。

この透明導電基板38をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、さらにN<sub>2</sub>（窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）及びオゾンを用いて、10分間洗浄した。

#### 【0124】

##### (3) 透明導電基板の物性の測定結果

ターゲット9を用いて製膜した透明導電膜12の比抵抗を測定したところ、その値は $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、パターンニング電極18の光透過率（波長550nmにおける光透過率）を測定したところ、その値は91%であった。また、UV洗浄後における透明導電基板38中の透明導電膜12の仕事関数を、光電子分光装置（理研計器社製、AC-1）で測定したところ、その値は4.8eVであった。なお、これらの測定結果は、表2中に示されている。また、当該透明導電膜12中には、Ceは含まれていないため、XPSの測定は実施しなかった。

#### 【0125】

##### (4) 有機EL素子の形成

図4に示すように、実施例1と同様にして、透明導電基板38のパターンニング電極18上に、正孔輸送層26、有機発光層28、電子注入層30、及び陰極層32を順次積層して、有機EL素子34を得た。

#### 【0126】

##### (5) 製造した有機EL素子の評価

得られた有機EL素子34における陰極層32をマイナス電極とし、透明導電膜12をプラス電極として、両電極間に5.0Vの直流電圧を印加した。

この時の電流密度は1.4mA/cm<sup>2</sup>であり、有機EL素子34の発光輝度を測定したところ、その値は80nit（cd/m<sup>2</sup>）であった。また、その発光色は青色であることを確認した。

さらに耐久性評価として、有機EL素子34を10mA/cm<sup>2</sup>で定電流駆動したところ、最初の電圧をV<sub>0</sub>とし、1000時間経過後の電圧をVとした場合に、電圧上昇率（ $=V/V_0$ ）は1.5となった。

#### 【0127】

##### [比較例3]

##### (1) 透明導電基板の製造準備（ターゲット10の作成）

酸化インジウムと、酸化亜鉛と、の粉末（いずれの粉末も平均粒子系1μm以下である）を、インジウムのモル比であるIn／（In＋Zn）の値が、0.93であり、かつ亜



鉛のモル比である  $Zn/(In+Zn)$  の値が、0.07 になるような比率で、各材料を準備し、湿式ボールミル容器内に収容した。この湿式ボールミル容器内に収容された上記粉末を 72 時間に渡って混合粉碎し、粉碎物を得た。

この粉碎物を、上記実施例 1 (1) と同様の処理によって、造粒し、プレス成形し、加熱焼成することにより、透明導電膜 12 用のターゲット 10 を作成した。

#### 【0128】

##### (2) 透明導電基板の製造

まず、高周波スパッタリング装置の真空槽内に、実施例 1 と同様のガラス基板 10 及び上記ターゲット 10 を配置した。高周波スパッタリング装置を稼働して、上記真空槽内の到達真空度が、 $5 \times 10^{-4}$  Pa になるまで減圧した状態で、スパッタ圧力が 0.1 Pa となるように、アルゴンガスを上記真空槽内に導入した。図 3 (1) は、このガラス基板 10 の様子を示している。なお、この時、上記真空槽内において、スパッタリングガスの成分は、アルゴン 100% であり、酸素分圧は 0 Pa であることはいうまでもない (表 2)。

#### 【0129】

上記雰囲気中において、真空槽内のガラス基板 10 の温度を 200℃ とし、投入電力を 100 W とし、製膜時間 14 分間という条件下で、上記ターゲット 10 を用いてスパッタリングを行った。この結果、ガラス基板 10 上に、厚さ 110 nm の透明導電膜 12 を形成することにより、導電積層体 36 を得た。この様子が図 3 (2) に示されている。

#### 【0130】

次に引き続いて、アルゴンガス中で、A1 ターゲットを用いて、厚さ 120 nm の A1 薄膜からなる金属膜 14 を形成した。この様子が図 3 (3) に示されている。

続いて、リン酸-硝酸-酢酸水溶液 (リン酸:硝酸:酢酸=16:1:1) を用いて、透明導電膜 12/金属膜 14 をエッチングし、金属膜 14 の幅を 20  $\mu$ m とすることにより、透明導電膜 12 上に、A1 からなる金属細線 16 を形成した。この様子が図 3 (4) に示されている。

#### 【0131】

その後、図 3 (5) に示すように、このターゲット 10 を用いて製膜した透明導電膜 12 を、実施例 1 と同様のパターンとするべく、蔭酸水溶液にてエッチングした。このようにパターンニングを行って作成した金属細線 16 及び透明導電膜 12 を総称して、パターンニング電極 18 と呼ぶ。

また、以下ガラス基板 10 と、このパターンニング電極 18 と、を総称して透明導電基板 38 と呼ぶ。この透明導電基板 38 が、図 3 (5) に示されている。

この透明導電基板 38 をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、さらに  $N_2$  (窒素ガス) 雰囲気中で乾燥させた後、UV (紫外線) 及びオゾンを用いて、10 分間洗浄した。

#### 【0132】

##### (3) 透明導電基板の物性の測定結果

ターゲット 10 を用いて製膜した透明導電膜 12 の比抵抗を測定したところ、その値は  $4.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また、パターンニング電極 18 の光透過率 (波長 550 nm における光透過率) を測定したところ、その値は 89% であった。また、UV 洗浄後における透明導電基板 38 中の透明導電膜 12 の仕事関数を、光電子分光装置 (理研計器社製、AC-1) で測定したところ、その値は 4.9 eV であった。なお、これらの測定結果は、表 2 中に示されている。また、当該透明導電膜 12 中には、Ce は含まれていないため、XPS の測定は実施しなかった。

##### (4) 有機 EL 素子の形成

図 4 に示すように、実施例 1 と同様にして、透明導電基板 38 のパターンニング電極 18 上に、正孔輸送層 26、有機発光層 28、電子注入層 30、及び陰極層 32 を順次積層して、有機 EL 素子 34 を得た。

#### 【0133】

## (5) 製造した有機EL素子の評価

得られた有機EL素子34における陰極層32をマイナス電極とし、透明導電膜12をプラス電極として、両電極間に5.0Vの直流電圧を印加した。

この時の電流密度は $1.4 \text{ mA/cm}^2$ であり、有機EL素子34の発光輝度を測定したところ、その値は $90 \text{ nit (cd/m}^2\text{)}$ であった。また、その発光色は青色であることを確認した。

さらに耐久性評価として、有機EL素子34を $10 \text{ mA/cm}^2$ で定電流駆動したところ、最初の電圧を $V_0$ とし、1000時間経過後の電圧を $V$ とした場合に、電圧上昇率( $=V/V_0$ )は1.5となった。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0134】

【図1】本発明に該当するセリウム3d軌道の結合エネルギースペクトルの一例を示すグラフである。

【図2】本発明に該当しないセリウム3d軌道の結合エネルギースペクトルの一例を示すグラフである。

【図3】本実施例による透明導電基板の製造工程を表す説明図である

【図4】本実施例による有機EL素子の正面図である。

【図5】本実施例における製膜材料の化学式の一例を表す図である。

## 【符号の説明】

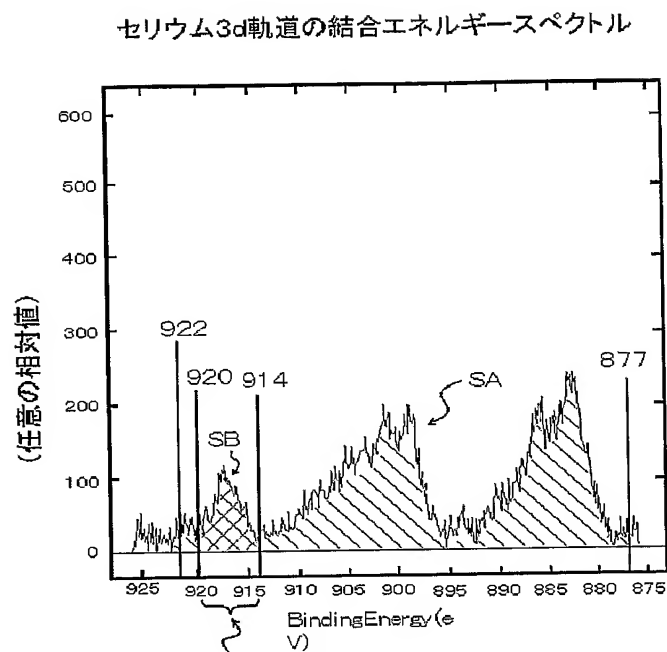
## 【0135】

- 10 ガラス基板
- 12 透明導電膜
- 14 金属膜
- 16 金属細線
- 18 パターニング電極
- 26 正孔輸送層
- 28 有機発光層
- 30 電子注入層
- 32 陰極層
- 34 有機EL素子
- 36 導電積層体
- 38 透明導電基板

【書類名】 図面  
【図 1】

図 1

IDM-0022



Ce<sup>4+</sup> に由来する  
スペクトルである。→SB  
この値が小さい方が好ましい

上のグラフでは  $\frac{SB}{SA} \geq 0.13$  である。



... SB

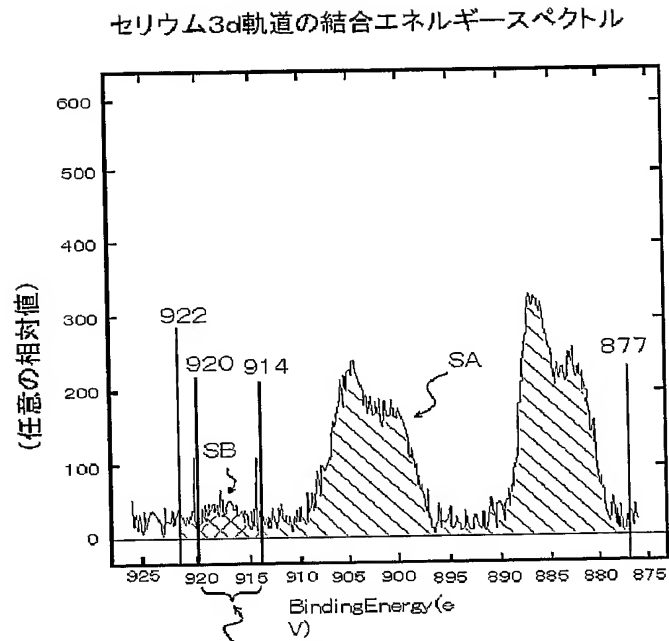


... SA

【図 2】

図2

IDM-0022

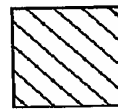


Ce<sup>4+</sup> に由来する  
スペクトルである。→SB  
この値が小さい方が好ましい

上のグラフでは  $\frac{SB}{SA} < 0.13$  である。



... SB

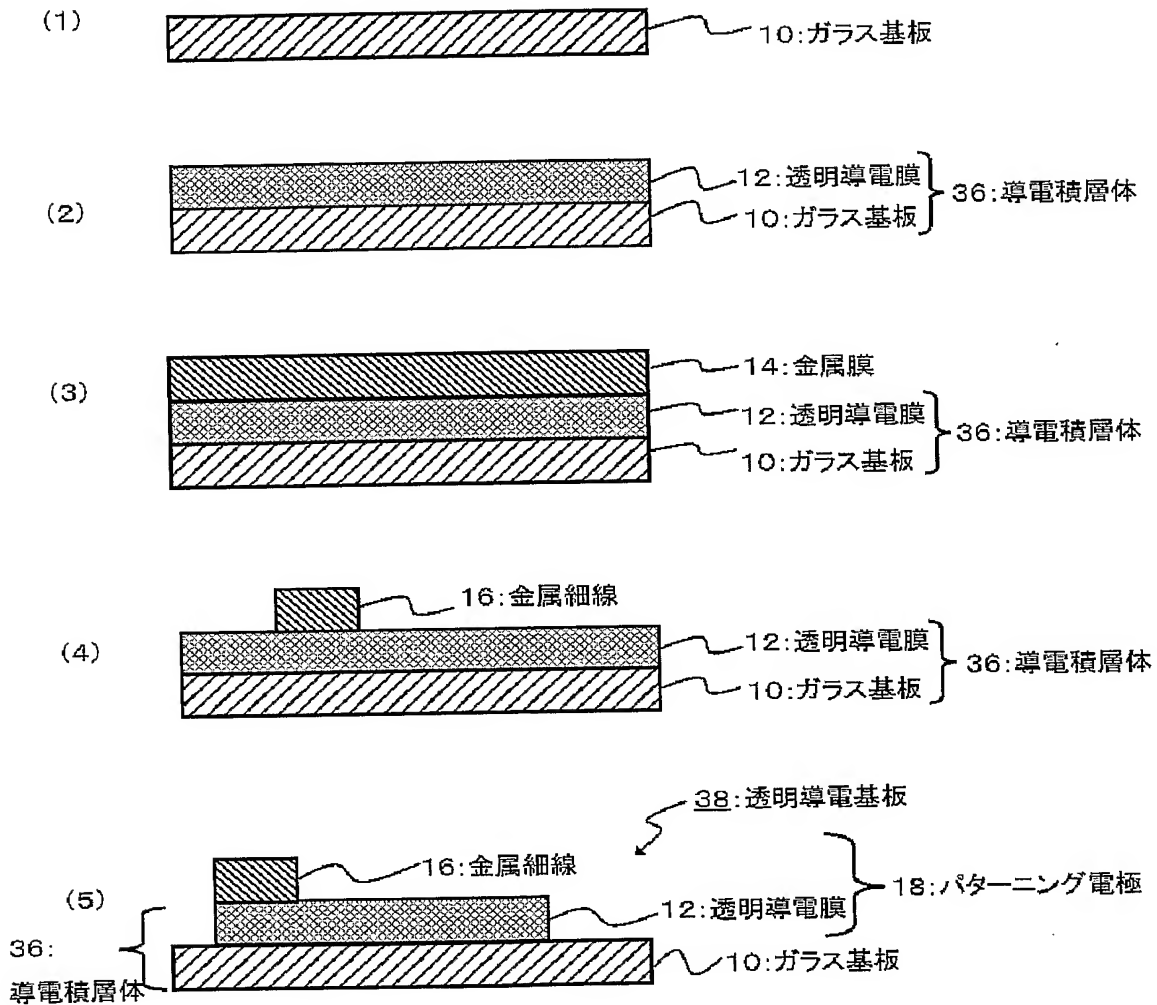


... SA

【図 3】

図3

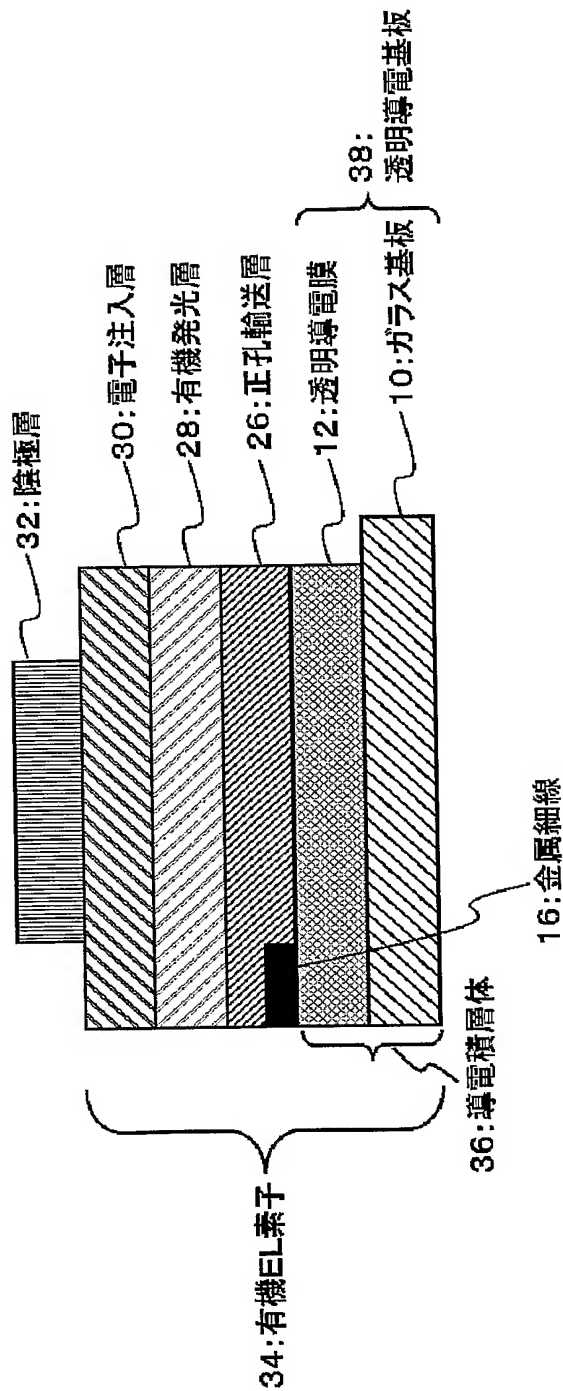
IDM-0022



【図 4】

IDM-0022

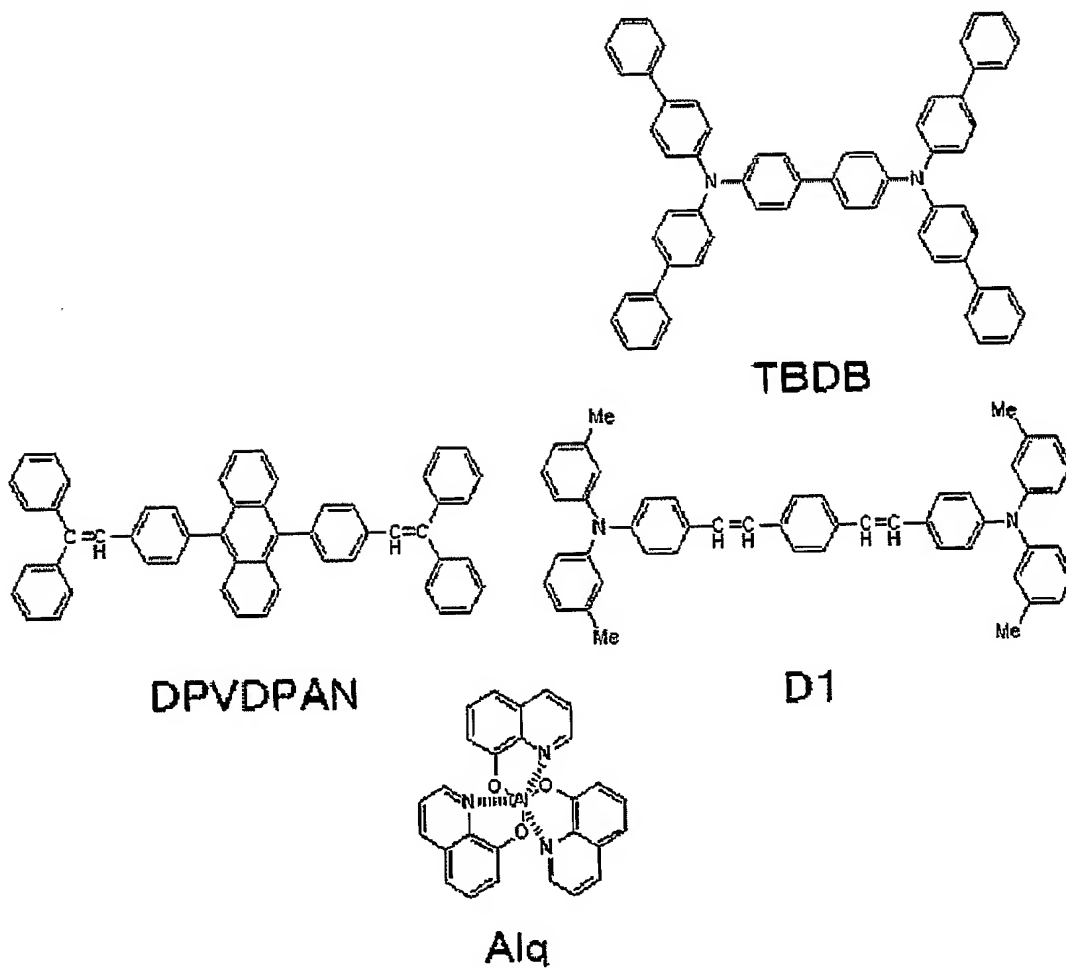
図4



【図 5】

図5

IDM-0022



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 高い仕事関数を有することにより、正孔注入効率が大きい導電積層体、及びこの導電積層体が効率よく得られる製造方法、及びこの導電積層体を使用した有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 透明基材と、前記透明基材上に形成された透明導電膜と、を有する導電積層体であって、前記透明導電膜が、少なくともCeを含有する酸化物を含み、前記透明導電膜の表面のセリウム3d軌道にある電子の結合エネルギーをX線光電子分光法によって測定したグラフにおいて、結合エネルギーが877eV～922eVの間の全ピーク面積をSAとし、結合エネルギーが914eV～920eVの間の全ピーク面積をSBとした場合に、前記SA及び前記SBの面積比であるSB/SAの値が下記式(1)を満たす導電積層体及びその製造方法である。この導電積層体は、高い仕事関数を有する。

$$SB/SA < 0.13 \cdots (1)$$

【選択図】 図3



【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成16年 3月17日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2003-422191  
【補正をする者】  
    【識別番号】 000183646  
    【氏名又は名称】 出光興産株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100109014  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 伊藤 充  
【手続補正1】  
    【補正対象書類名】 特許願  
    【補正対象項目名】 発明者  
    【補正方法】 変更  
    【補正の内容】  
        【発明者】  
        【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興産株式会社 中央研究  
                                所内  
        【氏名】 笹井 重和  
        【発明者】  
        【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興産株式会社 中央研究  
                                所内  
        【氏名】 井上 一吉  
        【発明者】  
        【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興産株式会社 中央研究  
                                所内  
        【氏名】 渋谷 忠夫

特願 2 0 0 3 - 4 2 2 1 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 8 3 6 4 6 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名 出光興産株式会社